

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-503924

第7部門第2区分

(43)公表日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl.⁴

H 0 1 G 9/00

識別記号

庁内整理番号

F I

3 0 1 A 7924-5E

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 5 頁)

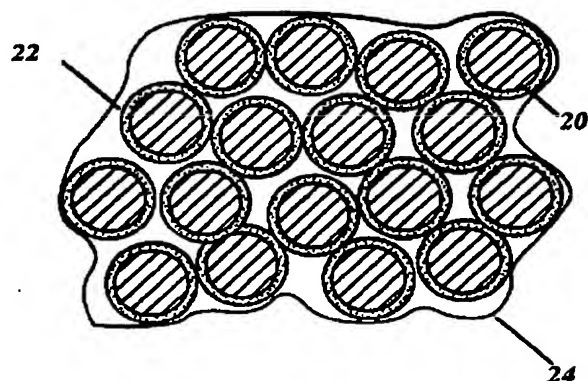
(21)出願番号 特願平4-501314
(86)(22)出願日 平成3年(1991)11月15日
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)6月10日
(86)国際出願番号 PCT/US91/08577
(87)国際公開番号 WO92/11649
(87)国際公開日 平成4年(1992)7月9日
(31)優先権主張番号 632, 850
(32)優先日 1990年12月24日
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S E), AU, CA, JP, KR

(71)出願人 モトローラ・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国フロリダ州33322フォー
ト・ローダー デール、ウェスト・サンラ
イズ・ブルバード8000
(72)発明者 マラスピナ, フランセス・ビー
アメリカ合衆国フロリダ州フォート・ピア
ース、ハーバー・コーブ・ドライブ2440
(74)代理人 弁理士 本城 雅則 (外1名)

(54)【発明の名称】 スーパーコンデンサの電極およびその製造方法

(57)【要約】

多孔質炭素粒子(20)に、金属酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、窒化物、亜燐酸塩、またはセレン化合物(22)を被覆した第1活性電極(30)のシートを含む、スーパーコンデンサに用いるための電極(34)が提供される。前記被覆された炭素粒子は、弗化炭化水素レジンのマトリクス(24)において、共に結合される。第1電極(30)を誘電体による分離体(32)上に積層し、更に前記第1のものと組成が類似した第2活性電極(30)を、前記誘電体による分離体(32)の他側に積層する。



特許請求の範囲

1. スーパーコンデンサに用いるための電極であって：

誘電体分離体；および

多孔質炭素粒子上に被覆された、金属酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物から成る第1および第2活性電極であって、前記多孔質炭素粒子は弗化炭化水素レジンのマトリクス内で互いに結合されており、前記誘電体分離体の対向側に接合されている前記第1および第2活性電極、を含む積層体から成ることを特徴とする電極。

2. 請求項1記載の電極であって、前記金属酸化物、硫酸塩、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、またはセレン化物は、ルテニウム、タンタル、ローディウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウム化合物から成る群から選択されることを特徴とする電極。

3. 請求項1記載の電極であって、前記分離体は、プラスチック、微小孔ガラス、紙、フェルト、またはセルロースであることを特徴とする電極。

4. 請求項1記載の電極であって、前記多孔質炭素粒子は、活性炭から成ることを特徴とする電極。

5. 請求項1記載の電極であって、前記弗化炭化水素レジン

a) 分離体を備えるステップ；

b) ルテニウム、タンタル、ローディウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウムの塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物から選択された、金属塩水溶液を備えるステップ；

c) 前記溶液に孔質炭素粒子を加入混合してスラリーを形成し、前記金属塩が孔質炭素粒子に吸着するようにするステップ；

d) 前記金属塩を、同等の金属水酸化物に転換するステップ；

e) 前記溶液をデカントするステップ；

f) 弗化炭化水素ポリマの乳剤を、デカントされた溶液に加えるステップ；

g) 弗化炭化水素ポリマがフィブリル化するまで、前記弗化炭化水素ポリマとデカントされた溶液との混合物を混練するステップ；

h) 混練された混合物をシートに形成するステップ；

i) 前記混練された混合物を乾燥させるステップ；および

j) 前記シートを前記分離体に積層するステップ、から成ることを特徴とする方法。

9. 請求項8記載の方法であって、更に、前記分離体に圧延混練混合物の第2シートを積層して、前記シートの間に

ンは、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene) であることを特徴とする電極。

6. スーパーコンデンサ電極であって；

多孔質炭素粒子上に被覆された、金属酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物から成る第1および第2活性電極であって、前記多孔質炭素粒子は4弗化エチレンのマトリクス内で互いに結合されて、シートに形成されている、前記第1および第2活性電極；および

第1および第2側面を有するプラスチック分離体であって、前記第1活性電極は前記プラスチック分離体の第1側面に隣接しており、および前記第2活性電極は前記プラスチック分離体の第2側面に隣接している、前記プラスチック分離体、

から成ることを特徴とする電極。

7. 請求項1記載の電極であって、前記金属酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物は、ルテニウム、タンタル、ローディウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウムの塩化物、硫酸塩、水酸化物、硝酸塩、亜硫酸塩またはセレン化物から成る群から選択されることを特徴とする電極。

8. スーパーコンデンサ電極を製造する方法であって；

前記分離体が貼り合わされている構造を形成するステップを、更に含むことを特徴とする方法。

10. 請求項8記載の方法であって、弗化炭化水素ポリマの量は、約0.1重量パーセントより多く、約5重量パーセントより少ないことを特徴とする方法。

11. 請求項8記載の方法であって、前記混合物を乾燥させるステップは、約95℃と約125℃との間で炉において乾燥させるステップを含むことを特徴とする方法。

12. 請求項8記載の方法であって、前記金属塩を転換するステップは、前記金属塩をアルカリ水酸化物を用いて反応させるステップを含むことを特徴とする方法。

13. 請求項8記載の方法であって、前記シートを形成するステップは、前記混練された混合物を押し出し成形または圧延するステップを含むことを特徴とする方法。

14. 少なくとも2枚の電極と、電解質と、それらのための容器とを備えた電気的エネルギー蓄積素子であって、少なくとも一方の電極は；

誘電体による分離体；および

多孔質炭素粒子上に被覆された、ルテニウム、タンタル、ローディウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウムの金属酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物から成る、第1および第2活性電極であって、前記多孔質炭素粒子は、弗化炭化水

素レジンのマトリクス内に共に結合され、前記誘電体による分離体の対向側に接合されている前記第1および第2活性電極、

から成ることを特徴とする電気的エネルギー蓄積素子。

発明の名称

スーパーコンデンサの電極およびその製造方法

発明の分野

本発明は、一般的にコンデンサおよびエネルギー蓄積素子に関し、特にスーパーコンデンサに用いるための電極に関するものである。

発明の背景

電気化学的エネルギー蓄積素子、特にコンデンサと電池の歴史には、重量と体積とを含むサイズの減少、および電気エネルギーの蓄積容量の増加を図りつつ、同時に誘電体ブレークダウンに要求される電圧を高めようとする試みが含まれている。電池の設計における最近の進歩には、鉛酸、ニッケルカドミウム、ニッケル鉛、および種々の一次セル (primary cell) を改良することによる、寿命、効率、並びにエネルギー密度の改善が含まれている。しかしながら、最近の技術発展を取り入れた多くの素子が必要を満たしているものの、電気回路における連続使用の厳しさと事実上

無限の繰り返しに耐える、効率的で電力密度が高い素子が、引き続き要求されている。

ある条件の下では、疑似キャパシタンスを含む大きな電気化学的キャパシタンスの出現は、しっかりと根付いている。コンデンサにおける最近の技術発展には、アルミニウム電解質コンデンサ、タンタルコンデンサ、セラミックコンデンサ、およびスーパーコンデンサが含まれている。

スーパーコンデンサは、2つの電極、電解質および容器から成る電気化学的セル、または複数のセルの組み合わせである。電極は、ルテニウム、タンタル、ロージウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、またはバナジウムのうちの1つ以上の酸化物を金属箔上に付着して構成したものである。電解質は、硫酸、水酸化ナトリウム、または硫酸ナトリウムのような、酸性、アルカリ性、または中性でよい。スーパーコンデンサは、電極を分離体上に積層することによって作られる。スーパーコンデンサは、典型的に、電極間に分離体からなる積層状電極の層を用いている。分離体には、イオン透過膜が用いられ、その種々の形状は電池の用途によって異なる。所望であれば、電流収集格子またはメッシュを、電極組立体に用いてもよい。

Craigによってカナダ特許第1196683号において開示されている従来技術の電極は、チタンのような導電性金属シートを金属酸化物の溶液中に浸して、当該金属酸

化物を金属シート上に付着することによって、作成されている。液置された金属シートを次に乾燥させ、そして浸漬および乾燥過程を繰り返し、別の薄い酸化物層を形成する。この過程は、酸化物層が電極として機能するのに十分な厚さとなるまで、続けられる。従来技術に記載されているような、酸化物の金属基板上への付着によってスーパーコンデンサ電極を製造するのは、費用も時間もかかり、十分な厚さの成膜を形成するには、電極の浸漬を繰り返さなければならない。

このスーパーコンデンサのための活性電極を形成する方法は、遅く人手がかかり、長時間を要し、しかも電極を繰り返し浸漬する必要性のため、高品質が得られることを信頼できる方法ではない。したがって、製造がより簡単かつ迅速な電極用化合物の改良に対する必要性が存在するのである。

発明の概要

本発明によれば、多孔質炭素粒子に、ルテニウム、タンタル、ロージウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウムの酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、硫化物、水酸化物、炭化物、亜硫酸塩、またはセレン化合物を液置した第1活性電極のシートを含む、スーパーコンデンサに用いるための電

極が提供される。前記液覆された炭素粒子は、弗化炭化水素レジンマトリクスにおいて、共に結合される。第1電極を誘電体による分離体上に積層し、更に前記第1のものと組成が類似した第2活性電極を、前記誘電体による分離体の他側に積層する。

別の実施例においては、本発明の電極を製造する方法が提供され、ルテニウム、タンタル、ローディウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウムの塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、砒化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物から選択された、金属塩水溶液を備えることを含んでいる。前記溶液に孔質炭素粒子を加入混合してスラリーを形成し、前記金属塩が孔質炭素粒子に吸着するようにする。前記金属塩を、同等の金属水酸化物または酸化物複合体に転換し、前記溶液をデカントする。弗化炭化水素ポリマの乳剤を、デカントされた溶液に加え、弗化炭化水素ポリマがフィブリル化するまで、混練する。混練された混合物をシートに形成し、炉内で乾燥させる。次に、前記シートを前記分離体的一方または両方の側に積層する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明によるスーパーコンデンサの電極製造

法から、100% Compressed Shawinaguan Black #N13F0193、またはPittsburgh PAのCarbon PWA Granular IncのPittsburgh Activated Carbonである。混合中、金属塩を表面に吸着させ、そして導電性マトリクス12の孔の中に吸収させる。一旦これが終了すると、適量のカリウムまたは水酸化ナトリウムを加えて、金属塩を反応させて金属水酸化物とすることによって、塩を化学的に酸化物に転換(convert)する。反応生成物を溶液に残しておき、スーパーコンデンサのための電解質として機能させる。前記スラリーは、デカントステップ14によって、部分的に脱水される。残留したケーキを、次に補助選機器(co-kneader)15に転送し、ここで、Wilmington DelawareのDupont CompanyからのTeflon(登録商標)TEB Fluorocarbon Resin Dispersion Product Type 30(61%固体)のような、弗化炭化水素乳剤の1%溶液を前記混合物に加える。電極の作用に応じて、0、1%ないし5%の濃度を用いることもある。結果的に得られるスラリーを、弗化炭化水素レジンが完全にフィブリル化(fibrillate)するまで、混練する(16)。弗化炭化水素レジンのマトリクス内に取り込まれた、液覆された炭素粒子から成るドウ(dough)が結果的に得られ、次にこれを適切な厚さのシートに押し出し成形または圧延することにより(17)、シート形状に転換して、活性電極を設ける。このシートの厚さは、所望のスーパーコンデンサの最終キ

方法のプロセス流れ図である。

第2図は、本発明による活性電極の拡大断面図である。

第3図は、本発明による積層型電極の断面図である。

好適実施例の詳細な説明

本発明は、グラファイト、活性化炭素のような高表面領域材料、またはニッケル、チタン、またはその他の導電性材料のようなスポンジ金属マトリクス(sponge metal matrix)上に、金属酸化物を吸着させることによって、スーパーコンデンサ電極を製造するものである。

第1図を参照すると、可溶性金属塩を、それらの可溶性生成物(solubility product)の濃度まで、水溶液10に混合する。適切な化合物は、ルテニウム、タンタル、ローディウム、イリジウム、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、およびバナジウムのような金属の塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、砒化物、水酸化物、窒化物、亜硫酸塩、またはセレン化物のような物質である。これらの金属およびその他のものは、周期表のVB、VIB、VII BおよびVIII B属から選択されたものである。多孔質炭素粒子(高表面領域活性化炭素の形状)または、その他の多孔質金属を加えて、溶液11に混合し、極端に高い表面領域を有する、濃厚なスラリーを形成する。適切な多孔質炭素粒子は、Pittsburgh PAのSinclair Koppers

キャパシタンスに依存する。シートは、約110℃のインライン(in-line)またはバッチ対流式炉に通すことによって、乾燥させる(18)。用いる炉の種類によって、約80℃ないし約125℃の温度を採用することもある。次に、シートは、吸収性ポリプロピレン、微孔質ガラス(microporous glass)、紙、フェルトまたはセルロースのような適切な分離体上に積層する(19)。所望であれば、分離体の残ったほうの側に、アクティブ電極の第2シートを積層する。アクティブ電極を分離体上に積層する方法は共通であり、当業者には自明であろう。

活性電極シートの組成(composition)をよりよく理解するために、ここで、第2図のシートの一部の拡大図を引用する。炭素粒子20が、金属酸化物22で液覆されている。実際は、活性炭粒子上の被覆は、非常に薄く、活性炭20の孔の中にある距離だけ入り込んでいる。弗化炭化水素レジンの乳剤24を、スラリー内にフィブリル化してシートに形成した後、弗化炭化水素レジン24は、液覆された炭素粒子を取り囲み、それらを取り込んで結合し、固体のシートを形成する。

次に第3図を参照すると、活性電極のシートが分離体32に積層されている。所望であれば、もう1枚の活性電極シート30を、分離体32の反対側に積層して、サンドウィッチ状にすることもできる。電極の積層状シートは、次に所望のサイズに切断され、そして所望のキャパシタンス

が得られるまで、積層電極34、付加された分離体(図示せず)、他の積層電極34、他の分離体(図示せず)、別の積層電極34、等からなる積層体を作成することによって、スーパーコンデンサを形成するために集合化する。次にこの積層体を適切にリードまたは端子に接続し、適切な容器に納める。そして、水、希酸(硫酸)、または希アルカリ(水酸化カリウム、または水酸化ナトリウム)のような適切な電解質を加えることによって、スーパーコンデンサを活性化する。酸またはアルカリの濃度は、約0.1モラー(molar)から約5モラーの範囲とすることができる。次にカバーで容器を密閉して、スーパーコンデンサが完成する。本発明に記載されたように電極を作成すると、電極を大量に、しかも所望であれば連続プロセスで作ることができることがわかる。従来技術で用いられている段階的方法を排除したことにより、電極がより均一となり、より効率的となる能力を有するという結果が得られる。

ここに記載されたスーパーコンデンサ電極およびコンデンサの構造の変更例について、詳しくは述べないが、当業者には自明であり、本発明の範囲を越えるものとして解釈すべきではない。

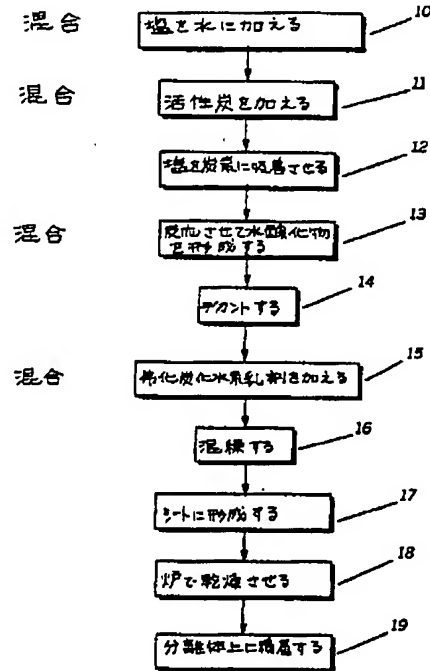


Fig. 1

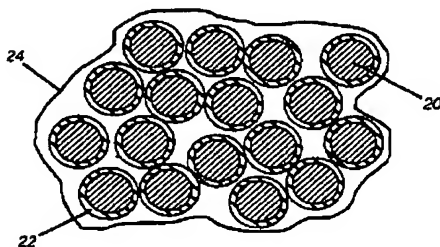


Fig. 2

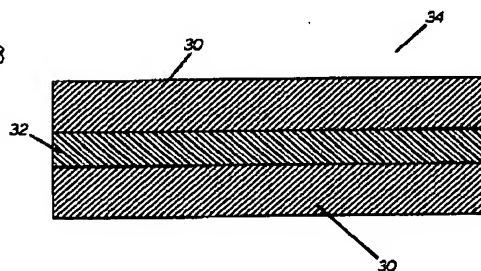


Fig. 3

国際調査報告

INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION (IPC) OF THE INVENTION		
IPC (19) : H 01 N 9/00 U.S. CL. 361-502		
II. FIELD SEARCHED		
Classification System	Minimum Documentation Symbol	
U.S.	Cl. 361-502-502, 502 Cl. 39-25.03	
This document is a preliminary report on the results of the search for prior art in the field of the invention.		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Number of Document, if such indication, where appropriate, in the relevant paragraph 6	Relevant to Class No. 1
A	U.S.A. 3,654,533 (Porta et al.) Published 04 April 1972 See entire document	1 to 14
A	U.S.A. 4,327,400 (Nurazaki et al.) Published 27 April 1982 See entire document	1 to 14
A	U.S.A. 4,630,176 (Cueller et al.) Published 16 December 1986 See entire document	1 to 14
A	U.S.A. 4,717,889 (Nishino et al.) Published 12 April 1988 See entire document	1 to 14
<p>* Special categories of cited documents: A</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of substantial relevance</p> <p>"B" document defining the state of the art which is not considered to be of substantial relevance</p> <p>"C" document which may have priority over the invention (IPC) or which is used in the invention (the publication type of the document is not relevant in this case)</p> <p>"D" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"E" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"F" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"G" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"H" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"I" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"J" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"K" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"L" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"M" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"N" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"O" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"P" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"Q" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"R" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"S" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"T" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"U" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"V" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"W" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"X" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"Y" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p> <p>"Z" document referring to the invention, but not published in the relevant field (the document is not relevant in this case)</p>		
IV. CESTIGATION		
Date of the International Search Report		Date of the International Search Report
11 JANUARY 1992		11 MAR 1992
International Searching Authority		Signature of the International Searching Authority
11 JAN 1992		11 MAR 1992